

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.



(19)

(11) Publication number: 01204902 A

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

of Ref-6

(21) Application number: 63028689

(51) Intl. Cl.: C08F 2/44 C08F 2/48 C08F299/04
 C08F299/04 C08G 59/18 C08G 75/02
 C08G 85/00 C08G 85/00

(22) Application date: 12.02.88

<p>(30) Priority:</p> <p>(43) Date of application publication: 17.08.89</p> <p>(84) Designated contracting states:</p>	<p>(71) Applicant: DAINIPPON INK & CHEM INC</p> <p>(72) Inventor: ISHIKAWA HIDENORI ARIMOTO SHUNJI KAGE TAKAKAZU</p> <p>(74) Representative:</p>
--	--

(54) PHOTOCURABLE RESIN
 COMPOSITION

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a photocurable resin composition the extent of cure of which under the light irradiation can be confirmed by the extent of the color change, and which is suitable for molding materials, paints, etc., by mixing a photopolymerizable resin with specific amounts of a photopolymerization initiator and a photochromic compound.

CONSTITUTION: 100pts.wt. photopolymerizable resin component (A) selected from the group consisting of unsaturated polyester resins, (meth)acrylic polymerizable resins, thiol/ene addition polymerization resins, and cationic polymerization resins, 0.5W10pts.wt. photopolymerization initiator (B) (e.g., 2-methylbenzophenone), and 0.05W10pts.wt. photochromic compound (C) are mixed together to produce a photocurable resin composition which undergoes a color change by light irradiation. As examples of the component (C), dimethylaminoazobenzene, thioindigo, salicylideneaniline, 1,3,3-trimethylindolino-6'-nitrobenzopyrrolispiran, etc., can be mentioned.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

Ref-6

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-204902

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)8月17日

C 08 F 2/44
2/48
299/04

MCR
MDK
MRT
MSD
NKY
NTW
NUY
101

2102-4J
2102-4J
B-7445-4J
A-7445-4J
7602-4J
8016-4J
A-8016-4J

C 08 G 59/18
75/02
85/00

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 光硬化性樹脂組成物

⑮ 特 願 昭63-28689

⑯ 出 願 昭63(1988)2月12日

⑰ 発 明 者 石 川 英 宜 千葉県市川市若宮6-5-4
⑰ 発 明 者 有 元 舜 治 千葉県習志野市谷津3-29-10-305
⑰ 発 明 者 鹿 毛 孝 和 千葉県市原市辰己台東4-4
⑰ 出 願 人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
株式会社
⑰ 代 理 人 弁理士 水野 喜夫

明 細 書

1. 発明の名称

光硬化性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. 光重合性樹脂成分 100重量部に、光重合開始剤 0.5~10重量部と光変色性化合物 0.05~10重量部を混合して成ることを特徴とする光照射によって変色を伴う光硬化性樹脂組成物。

2. 光重合性樹脂成分が、不飽和ポリエステル樹脂、(メタ)アクリロイル誘含有重合性樹脂、チオール・エン系付加重合樹脂、カチオン性重合系樹脂からなる群より選ばれたものである請求項

1記載の光硬化性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(発明の目的)

(産業上の利用分野)

本発明は光照射によって硬化する樹脂組成物に関し、更に詳しくは光照射により変色を伴う光硬化性樹脂組成物に関するものである。

(従来の技術)

一般に光硬化性樹脂組成物は光エネルギーを吸収して硬化反応を誘起するため、できるだけ硬化反応による障害を避けるように透明な組成物として利用される場合が多い。

しかしながら、このような透明な光硬化性樹脂組成物を使用する場合、携帯用光照射器などにより光照射量を完全にコントロールすることが出来ないときは、定量的な光照射量は勿論のこと、どこまで照射し、どこが未照射の領域であるのかを判断するのが非常に困難である。

(発明が解決しようとする課題)

前記した透明な光硬化性樹脂組成物の光照射時の欠点は、指触によりその硬化状態を判断、判別することにより解消されうるが、未硬化の塗面領域は指の接触により表面に損傷を与え表面特性や美観を低下させてしまう。また、さらにその上に塗装や蒸着などの薄膜処理を行なう場合、指触したところは一層、損傷を与えてしまい問題である。

このような事情に鑑み、本発明者らは鋭意検討した結果、光硬化性樹脂組成物の硬化の状態を簡

便に知る上で、光照射下で変色する光変色性化合物を配合することが最も有効な方法であることを見出し、本発明を完成するに至った。

〔発明の構成〕

（課題を解決するための手段）

本発明を概説すれば、本発明は不飽和ポリエステル樹脂、（メタ）アクリロイル基含有重合性樹脂、チオール・エン系付加重合樹脂、カチオン重合性樹脂などから選ばれる光重合性樹脂成分 100重量部に対し、光重合開始剤 0.5～10重量部と光変色性化合物 0.05～10重量部を配合してなることを特徴とする光照射によって変色を伴う光硬化性樹脂組成物に関するものである。

以下、本発明の構成を詳しく説明する。

本発明は前記した如く、光重合性樹脂成分に光変色性化合物を混合することによって、着色や退色又は脱色という変色過程を経由させて硬化樹脂を得るものであり、照射部と未照射部の判別及び／又は硬化の度合を判断するのに極めて有効な識別機能を有する光硬化性樹脂組成物を提供するも

のである。

即ち、本発明の前記した光硬化性樹脂組成物は、通常、2000～8000Åの光照射により短時間に硬化し、硬化した所が着色化または脱色化して変色するものであり、この変色過程により光照射した所と未照射の所を容易に判別できるうえ、この変色部分を像としても利用することができ着色画像を得ることもできる。この照射部と未照射部の判別は通常の目視判別で十分なものであり、指触を要しないで境界を正確に判断することができる。

次に、本発明の光硬化性樹脂組成物の構成成分について詳しく説明する。

本発明で使用する光重合性樹脂成分は光重合性であればどのようなものでも使用することができるが、そのいくつかを例示しながら詳しく説明する。

（i）不飽和ポリエステル樹脂

以下に例示されるアルコール成分①と、酸成分②とのエステル化反応により調製されるものである。

① アルコール成分

エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 3-ペンタンジオール、1, 2-ヘキサジオール、1, 4-ヘキサジオール、2, 3-ヘキサジオール、ジプロピレングリコールなどの脂肪族グリコール；シクロペンタンジオール、シクロヘキサジオールなどの脂環式ジオール；キシレングリコール、ジメチルキシレングリコール、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンなどの芳香族ジオール；ビスエチレングリコールエーテル、ビスプロピレングリコールエーテル、ビスブチレングリコールエーテルなどのエーテル類；グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの多価アルコール類；又はこれらの混合物。上記アルコールは一般に工業的

に生産され、不飽和ポリエステル製造に使用されているものである。

② 酸成分

マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸などの不飽和カルボン酸、アマニ油、大豆油、トール油、ヤシ油、ヒマシ油などの植物油脂肪酸、これらの誘導体またはこれらの混合物。必要に応じてフタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、アジピン酸などの飽和酸を上記酸成分とともに用いることができる。

（ii）（メタ）アクリロイル基含有樹脂

例えば、以下に示される（メタ）アクリル化エポキシ樹脂や、（メタ）アクリル化ウレタン樹脂などが例示される。

（（メタ）アクリル化エポキシ樹脂）

エポキシ基を有するエポキシ樹脂、たとえば 2, 2'-ビス（p-ヒドロキシフェニル）プロパン、

2, 2'-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブロムフェニル)プロパン、1, 1, 2, 2-テトラキス(p-ヒドロキシフェニル)エタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、レゾルシン、カテコール、ヒドロキノンなどの芳香族フェノールのグリシジルエーテル；フェノールノボラック、クレゾールノボラックなどのグリシジルエーテル；ビニルシクロヘキセンジエポキシド、リモネンジエポキシド、シジクロペンタジェンジエポキシド、(3', 4'-エポキシシクロヘキシルメチル)-3, 4-エポキシシクロヘキサカルボキシレート、(3', 4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキシルメチル)-3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサカルボキシレート、3-(3', 4'-エポキシシクロヘキシル)-2, 4-ジオキサスピロ(5, 5)-8, 9-エポキシウンデカン、3-(グリシジルオキシエトキシエチル)-2, 4-ジオキサスピロ(5, 5)-8, 9-エポキシウンデカンなどの脂環式エポキシ樹脂；およびトリグリシジリソシアヌレート、5, 5-ジメチルヒダントインのN, N'-ジグリシ

ジル誘導体などの複素環式エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との反応、ヒドロキシアリキル(メタ)アクリレートと酸無水物の付加によって生成する半エステルカルボン酸との反応、ヒドロキシアリキル(メタ)アクリレートの直接付加反応によって得られるもの。

(メタ)アクリル化ウレタン樹脂)

エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどのポリオール(前記(1)(a)のアルコール成分参照)と多価カルボン酸(前記(1)(a)の酸成分参照)から得られるオリゴエステルと、ヒドロキシアリキルアクリレートなどの水酸基と(メタ)アクリル基を有する化合物と、ポリイソシアネート化合物とのウレタン化反応によって得られるもの。

前記ポリイソシアネート化合物としては、メタジイソシアネート、ブタン-1, 1-ジイソシア

ネート、エタン-1, 2-ジイソシアネート、ブタン-1, 2-ジイソシアネート、トランスビニレンジイソシアネート、プロパン-1, 3-ジイソシアネート、ブタン-1, 4-ジイソシアネート、2-ブテン-1, 4-ジイソシアネート、2-メチルブタン-1, 4-ジイソシアネート、ペンタン-1, 5-ジイソシアネート、2, 2-ジメチルペンタン-1, 5-ジイソシアネート、ヘキサン-1, 6-ジイソシアネート、ヘプタン-1, 7-ジイソシアネート、オクタン-1, 8-ジイソシアネート、ノナン-1, 9-ジイソシアネート、デカン-1, 10-ジイソシアネート、ジメチルジランジイソシアネート、ジフェニルジランジイソシアネート、 ω , ω' -1, 3-ジメチルベンゼンジイソシアネート、 ω , ω' -1, 4-ジメチルベンゼンジイソシアネート、 ω , ω' -1, 3-ジメチルシクロヘキサンジイソシアネート、 ω , ω' -1, 4-ジメチルシクロヘキサンジイソシアネート、 ω , ω' -1, 4-ジメチルペンゼンジイソシアネート、 ω , ω' -1, 4-ジメチルナフタリンジイソシアネート、 ω , ω'

-1, 5-ジメチルナフタリンジイソシアネート、シクロヘキサン-1, 3-ジイソシアネート、シクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、1-メチルベンゼン-2, 4-ジイソシアネート、1-メチルベンゼン-2, 5-ジイソシアネート、1-メチルベンゼン-2, 6-ジイソシアネート、1-メチルベンゼン-3, 5-ジイソシアネート、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルエーテル-2, 4'-ジイソシアネート、ナフタリン-1, 4-ジイソシアネート、ナフタリン-1, 5-ジイソシアネート、ビフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメチルビフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、4, 4'-ジイソシアネート、4, 4'-ジメチルジフェニルメタン-3, 3'-ジイソシア

ネート、ジフェニルサルファイド-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルスルホン-4, 4'-ジイソシアネートなどの2官能のイソシアネート化合物、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス(4-フェニルイソシアネートチオフォスフェート)、3, 3', 4, 4'-ジフェニルメタンテトライソシアネートなどの3官能以上のイソシアネート化合物が用いられる。

また、これらイソシアネート化合物の2量体、3量体も用いることができる。

(iii) チオール・エン系付加重合樹脂

アリール基または分子内に不飽和二重結合と末端に水酸基、アミノ基、イソシアネート基、カルボキシル基を有する化合物のエステル化、尿素化、アミド化、ウレタン化の反応によって分子内に二重結合を導入した不飽和基含有化合物と、チオール化合物との混合系である。通称チオール・エン系付加重合樹脂といわれるもの。

前記チオール化合物としては、次のようなもの

ルコハク酸、メチルコハク酸、シトラコン酸、アジピン酸、トール油ダイマー酸などの二塩基酸を予め前記エポキシ樹脂と反応した末端にエポキシ基を有する化合物などの通称カチオン重合性樹脂といわれているもの。

本発明においては、前記したような樹脂を単独で、あるいは混合して光重合性樹脂成分とするものである。

次に本発明で使用する光重合開始剤について説明する。

前記光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4-ブロムベンゾフェノン、2-メチルベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、 β -ナフチルフェニルケトン、2-ベンゾイルチオフェノン、メチルオルソベンゾイル安息香酸メチル、2-ベンゾイルピリジン等のベンゾフェノン系光重合開始剤；ベンジル、4-クロロベンジル、4-メチルベンジル等のベンジル系重合開始剤；キサントン、2-クロロキサントン、2-メチルキサントン、2-イソプロピルキ

が例示される。

エチレングリコースビス(チオグリコレート)、エチレングリコールビス(β -メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(チオグリコレート)、トリメチロールプロパントリス(β -メルカプトプロピオネート)、ペンタエリトリットテトラキス(チオグリコレート)、ペンタエリトリットテトラキス(β -メルカプトプロピオネート)およびポリプロピレングリコールビス(β -メルカプトプロピオネート)。最後のものはポリプロピレングリコール(たとえば、Pluracol P2010, Wyandotte Chemical Corp.)と β -メルカプトプロピオン酸とのエステル化によって得られる化合物などである。

(iv) カチオン重合性樹脂

前記したエポキシ樹脂((ii)参照)の単独、またはこれと反応可能な多官能カルボン酸、例えばフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、マレイン酸、メチルナジック酸、メチルテトラヒドロフタル酸、コハク酸、ドデセニ

サントンのキサントン系光重合開始剤；チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン等のチオキサントン系光重合開始剤；アントラキノシ、2-メチルアントラキノシ、2-エチルアントラキノシ、1-クロロアントラキノシ、9-フルオレン等のアントラキノシ系光重合開始剤；アセトフェノン、4-メチルアセトフェノン、4-イソプロピルアセトフェノン、4-クロロアセトフェノン、2, 2-ジメトキシシ-2-フェニルアセトフェノン-2, 2-ジエトキシアセトフェノン、2, 2, 2-トリクロル-4'-ターシャールブチルアセトフェノン、2, 2-ジクロル-4'-フェニルオキシアセトフェノン等のアセトフェノン系光重合開始剤；1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(0-ベンゾイル)オキシム、1-フェニル 1, 2-プロパネジオン-2-(0-エトキシカルボニル)オキシム等のオキシム系光重合開始剤などがある。

さらに、特にカチオン重合性樹脂との組合せと

して好ましいものとして、

ルイス酸の芳香族ジアゾニウム塩として、
 p-メトキシベンゼンジアゾニウムヘキサフルオ
 ロフォスフェート、2,4,6-トリクロロベンゼ
 ンジアゾニウムヘキサフルオロフォスフェート、
 2,5-ジエトキシ-4- (4-トリメルカプト) -
 ベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロフォスフェ
 ート；

● ハロニウム塩としてジフェニルヨードニウ
 ムヘキサフルオロフォスフェート、ジフェニルヨ
 ードニウムテトラフルオロボロネート、ジ(4-
 トリル)ヨードニウムヘキサフルオロフォスフェ
 ート；

● トリフェニルスルホニウム塩としてトリフ
 ェニルスルホニウムテトラボロネート、トリフェ
 ニルスルホニウムヘキサフルオロフォスフェート、
 トリ(4-メトキシフェニル)スルホニウムヘキ
 サフルオロアスネート；

などがある。

また4000~8000Åの光に感度をあげるためにガ

することができる。

例えば、フォトクロミズムにより変色する化
 合物としては、ジメチルアミノアゾベンゼン等のア
 ゾベンゼン系染料やチオインジゴ等のシスートラ
 ンス異性化によるもの；サリチリデンアニリン等
 のSchiff塩基や2(2',4'-ジニトロベンジル)
 ピリジン等の0-ニトロベンゼン系等の互変異性
 化によるもの；ジチソンの水銀錯体等のシスート
 ランス異性化と互変異性化との組み合わせによるも
 のなどがある。

その他、1,3,3, トリメチルインドリノ-5'-
 ニトロベンゾピリルスピラン、1,3,3, トリ
 メチルインドリノ-βナフトスピラン等のヘテロ
 リシス解離を供なうもの、2,3,4,4, テトラク
 ロルエーケトジヒドロナフタリン、トリフェニル
 メタンリユーゴニトリル、テトラフェニルヒドラ
 ジン、ピアントロン等も用いることが出来る。こ
 れらは低温時に変色するもので光硬化性樹脂組成
 物と組み合わせにくいものであるが、低温時の重合
 反応が比較的おこりやすいカチオン重合性樹脂と

シファキノン、前記トリフェニルスルホニウム塩
 等のオニウム塩とミヒラーズケトンとの組合せ、三
 沃化メチルとアミノ化合物の組合せなどを併用す
 ることもできる。

本発明において、光重合開始剤は光硬化性樹脂
 成分100重量部に対し0.5~10重量部を添加して
 用いることが出来る。光重合開始剤が0.5重量部
 以下の場合には変色度が十分であるにもかかわらず
 十分な硬化度に至らず、一方10重量部より多い場
 合は硬化物の強度やゲル分率(反応率の目安)の
 低下をもたらす物性上好しくない。最も好し
 くは1~5重量部を用いる。

次に、本発明で使用する光照射下で変色する光
 変色性化合物について説明する。

本発明において、光変色性化合物としてはフォ
 トクロミズム(光エネルギーにより変色し、その
 光エネルギーを取り去るともとの色にもどる機構
 をいう)により変色する化合物、光により退色す
 る染料化合物など光の照射により着色や退色また
 は脱色することができる化合物ならいずれも使用

の併用で効果がある。

前記光変色性化合物は、光重合性樹脂成分100
 重量部に対し0.05~10重量部を添加でき、0.05
 重量部未満では照射による変化を十分に目視によ
 り判別することができない。一方10重量部を越え
 て使用する場合、硬化した樹脂の強度、ゲル分
 率が低下するなど好しくない。

本発明の光硬化性樹脂組成物は、前記した必須
 の成分に加えて、一般的な重合性希釈剤を用いる
 ことができる。この種の重合性希釈剤として、ス
 テレン、ビニルトルエン、ビニルピロリドン、ビ
 ニルカプロラクタム、ジビニルベンゼン等のビニ
 ル化合物、ブチル(メタ)アクリレート、ベンジ
 ル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メ
 タ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メ
 タ)アクリレート、イソボロニル(メタ)アクリ
 レート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレ
 ート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フ
 ェノキシエーテル(メタ)アクリレート、フェノ
 キシプロパニル(メタ)アクリレート、ノニルフェ

ノキシエー又はPO変性(メタ)アクリレート等のモノ(メタ)アクリレート化合物、1,6ヘキサジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等の多価(メタ)アクリレートやそのEOやPO変性の(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールやポリプロピレングリコールの(メタ)アクリレートなどを用いることができる。

本発明の光硬化性樹脂組成物は、公知の光照射により、例えば2000~8000Å(200~800nm)の紫外光または可視光を用いて硬化させることができる。

以上のように得られる本発明の光硬化性樹脂組成物は光照射下における着色による硬化程度の識別性という特性を生かしながら成形、塗料、接着など種々の用途分野で使用されるものである。従って、これら用途の目的に合わせて、本発明の光硬化性樹脂組成物には適宜、他の配合剤、例えば

有機溶剤、体質顔料、サンディング助剤、艶削し剤、レベリング剤、安定剤、可塑剤など、あるいはケトン樹脂や石油樹脂などのメインビヒクル以外の樹脂成分などの配合剤を添加しても良い。

(実施例)

以下、本発明を実施例に基づいて更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のものに限定されるものではない。

実施例1

ビスフェノールAタイプのエポキシアクリレート(ユニディックV-5500、大日本インキ化学工業社製)50部にトリメチロールプロパントリアクリレート50部と光重合開始剤ベンゾイル1-ヒドロキシシクロヘキサン(イルガキュア#184、チバガイギー社製)3部及びレベリング剤シリコンオイル(BYK 300、ビツクケミー社製)0.1部、トリフェニルメタンリユニコニトリル1部、MEK 10部、イソプロパノール 10部から成る溶液を白色ABS成形品上に30μ膜厚に塗布しその塗布面の上半部を80W/cm²高圧水銀灯を用いて2秒間照射した

(照射量は365nm基準の光量計で460mJ/cm²であった。)

光照射により塗布面の上半分は紫色に着色し、塗膜は硬化していた。また下半分は未硬化のまま無色であり、両者の境界線は目視で容易に判別することができた。なお一夜放置後は、境界線は判別しにくく退色していた。

実施例2

1,6ヘキサジオールとアジピン酸のオリゴエステル(OH基に、予めIPDIとHEAを等モルで反応させて得た半ウレタン化合物をOH/NCO=1/1当量比で反応させて調製した分子量2000のウレタンアクリレート100部、テトラヒドロフルフリルアクリレート50部、光重合開始剤としてのジメチルベンジルケタール10部、ジチゾン水銀灯体の50%ベンゼン溶液5部を混合した。このようにして調製した褐色液体を白色プラスチック上に30μ塗布し上半分を80W/cm²高圧水銀灯で5秒間照射した。これより褐色を示し塗膜は硬化した。硬化面と未硬化面は目視で褐色部と褐色部の

境界で容易に判断することができた。

実施例3

脂環族エポキシ樹脂Cyracure uVR-6110(ユニオンカーバイド社製)76.3部、エポキシ化希釈剤uVR 6200(ユニオンカーバイド社製)19.2部、光重合開始剤EC 508(3M社製)4部、トリフェニルイミダゾリルの50%ベンゼン溶液10部を混合し、淡黄色混合液を得た。これを白色プラスチック上に塗布し上半分を80W/cm²高圧水銀灯で20秒間照射した。これにより上半分は硬化と共に赤紫色に着色し、下半分の未硬化部と色別できた。一夜放置後赤紫色は淡黄色にもどった。

実施例4

フマル酸0.3モル、無水フタル酸0.7モル、ジエチレングリコール1.05モルを210℃で反応し酸価46の不飽和ポリエステル樹脂65部を調製し、これにスチレンモノマー35部、ヒドロキノン0.01部、光重合開始剤2-イソプロピルチオキサントン3部、2,3,4,4-テトラクロロルアケトジヒドロナフタリン10部を混合し淡黄色液体を

得た。これを白色プラスチック上に塗布し上半分に 80V/cm 高圧水銀灯で10秒間照射した。これにより上半分は赤紫色に変色し、未硬化部と硬化部の境界判別は容易に行なうことができた。

実施例 5

トリメチロールプロパンジアリルエーテル 2 モルとトリレンジイソシアネート 1 モルとを、ジラウリル酸ジブチルを触媒として60℃で反応させ、イソシアネート含有量が 0.2% 以下になるまで反応を続けた。なお、反応系に酸化防止剤として 0.5g の 2, 6-ジ-tertブチル-p-メチルフェノールを加えて行った。このように調製した生成化合物 602 部に対し、ペンタエリスリートルテトラキス 3-メルカプトプロピオネート 488 部、ベンゾフェノン 15 部、2 ((2', 4') ジニトロベンジル) ピリジン10部を添加し、液状組成物を得た。これを白色プラスチックの上に塗布し上半分を 80V/cm 高圧水銀灯で20秒間照射した。これにより上半分が青色に変色し、未照射で未硬化の部分とは明かな差を認めることができた。

【発明の効果】

本発明の光重合性樹脂成分、光重合開始剤成分及び光照射下に変色（着色及び又は退色）光硬化性化合物成分からなる光硬化性樹脂組成物は、光照射下においてその変色の度合に応じて硬化度が識別できるという特性を有するものである。

従って、本発明の光硬化性樹脂組成物は、光照射下において変色を伴うという特性を生かしながら成形材料、塗料、接着剤など各種の用途分野で使用されるものである。

特許出願人 大日本インキ化学工業株式会社

代理人 弁理士 水 野 喜 夫